REC'D **18 FEB 2005**WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

LA PROPRIETE

# **CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

# **COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 2 1 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE 26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpi.fr





# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

		Cet imprimé est à remplir lis	iblement à l'encre noire DB 540 @ W / 010301		
PENDE DEC DIÈGES	Réservé à l'INPI	NOM FT ADRESSE DU	DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE		
REMISE DESPIÈCES DE		à qui la corresp	ONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE		
JEU 75 INPLE	PARIS 26Bis SP	INCTITUTERANCA	INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
	0315209	Direction Propriété l	Direction Propriété Industrielle		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'IN	NPI	1 & 4 avenue de Boi	s Préau		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE	2 3 DEC. 20	92852 RUEIL MALM	IAISON CEDEX		
PAR L'INPI	£ 0 Date: 000				
Vos références po	ur ce dossier		•		
(facultatif) FB/BD		NO DE LA MARIO			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes			
		X			
Demande de certificat d'utilité					
Demande divisi					
		nio Da	ite		
Dentantie de Orceor inssisse		14	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		
ou demande de cernyicui a unite intimuc		No Da			
Transformation d'une demande de		L n	ate		
brevet européen Demande de brevet initiale  TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou es		IA .			
	·				
DÉCLARATIO	N DE PRIORITÉ	Pays ou organisation  Date			
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE		Pays ou organisation			
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE		Date	10		
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date	Jo		
			a case et utilisez l'imprimé «Suite»		
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		A Line of the Control	Dauli ili ili ili ili ili ili ili ili ili		
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE			
Prénoms					
Forme juridique					
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Domicile	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau			
ou -ià an	Code postal et ville	[9   2   8   5   2 ] RUEIL MALMAISON			
siège	Pays	FRANCE			
Nationalité		FRANCAISE			
	one (facultalif)	01 47 52 62 72 N° de télécopie	e (facultatif) 01 47 52 70 03		
	tronique (facultatif)		Wantania Cuiton		
, Marcase electrollique (westing)		S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

# REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



REMISE DESPIÈCES DATE LIEU <b>75 INPI</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR	Réservé à l'INPT EC 2003 PARIS 26Bis SP 0315209	9		DR FACO W. COL
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		FB/BD		DB 540 @ W / OIC
Nom Prénom Cabinet ou Société		INSTITUT FRAN	CAIS DU PETROLE	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue  Code postal et ville	1 & 4 avenue de Bois Préau  19 12 18 15 12 J RUEIL MALMAISON		
N° de téléphor	Pays	FRANCE		
N° de télécopi		01 47 52 62 72		
	onique (facultatif)	01 47 52 70 03		
		the inventeurs co	n dan pangan sa sa sa matalik na bah	s personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Out	ace romulis la form	relative at the Spirit and
RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour	ine demande de brev	uiaire de Designation d'inventeur(s) let (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		X		(中國)(中國)(中國)(中國)(中國)(中國)(中國)(中國)(中國)(中國)
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt  Oui  Non		
RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques  Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)  Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
OU DU MAND! (Nom et qualit Alfred ELMAL	té du signataire)	1		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

L'invention concerne un procédé de séquestration du carbone émis à l'atmosphère sous forme de CO<sub>2</sub>.

### ART ANTÉRIEUR

5

10

15

20

25

La réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> a été étudiée par de nombreux chercheurs, depuis le souhait de son utilisation comme source très large d'approvisionnement en carbone jusqu'aux tentatives de son utilisation comme source d'énergie sous forme méthane.

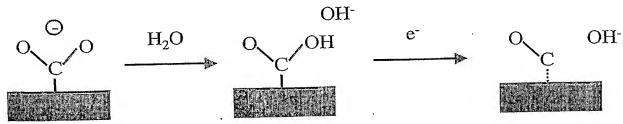
Des études sur l'électro-réduction du CO<sub>2</sub> ont débuté au milieu des années 1960. Elles montrent que les changements d'une part du milieu, selon qu'il est aprotique ou non, et d'autre part de l'électrode, selon que l'intermédiaire radicalaire carbonyle a des interactions avec la surface, conduisent à la formation de différents constituants dont : le monoxyde de carbone, l'acide formique, le méthane et éthane, des alcools tels que méthanol, éthanol et propanol, ainsi que de l'acide oxalique voire glycolique.

Ainsi, les réactions d'électro-réduction du  ${\rm CO_2}$  sur des électrodes en cuivre en milieu carbonate de potassium donnent des rendement de l'ordre de 30 % en méthane.

On connaît les études qui ont permis d'identifier les produits préférentiellement obtenus pour des milieux plus ou moins aqueux et pour des natures d'électrode différentes.

Premier cas : le radical CO2- est adsorbé sur l'électrode

Milieu aqueux (électrode Au, Ag, Cu ou Zn) : on forme du monoxyde de carbone



Milieux non-aqueux (électrode Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Sn ou In): on forme du carbonate

Second cas : le radical CO2 n'est pas adsorbé sur l'électrode

5

10

15

Milieu aqueux (électrode Cd, Sn, In, Pb, Tl ou Hg) : on forme de l'acide formique

Milieux non-aqueux (électrode Pb, Tl ou Hg) : on forme de l'acide oxalique

Dans ce contexte, des expériences ont également été menées sur du CO<sub>2</sub> en phase gaz sur des perovkites, qui conduisent préférentiellement à des alcools.

On connaît également les travaux de captation du CO<sub>2</sub> par des solvants organiques, lesquels permettent *in fine* de produire le CO<sub>2</sub> sous forme liquide. Ce CO<sub>2</sub> est ensuite injecté au fond des océans ou préférentiellement dans des cavités souterraines. Cependant, la durabilité de ces stockages a un caractère incertain sur des périodes très longues.

### DESCRIPTION DE L'INVENTION

5

10

15

20

25

30

On a maintenant découvert un nouveau procédé de séquestration du carbone émis à l'atmosphère sous forme de  $CO_2$  qui permet notamment une séquestration de carbone à coût énergétique modéré et convient tout particulièrement pour limiter l'émission à l'atmosphère de gaz à effet de serre consécutive à la combustion d'hydrocarbures fossiles.

Le procédé de séquestration selon l'invention comprend :

- a) une étape de concentration du CO₂ en phase liquide ;
- b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique;
- c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
- d) une étape de minéralisation par réaction avec un composé d'un élément M aboutissant à un composé stable ou le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.

Les étapes successives du procédé de l'invention sont décrites plus en détail ci-après.

L'étape de concentration en phase liquide (a) peut être réalisée selon plusieurs méthodes.

Une première méthode (i) consiste en la liquéfaction du CO<sub>2</sub> réalisée selon les procédés classiques de captation du CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> liquide est alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.

Une autre voie (ii) consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide polaire aprotique non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées. On peut citer comme exemple l'acétonitrile.

Selon une autre voie (iii), on envisage l'absorption du CO<sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique (ou « sel fondu ») non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées. Un liquide ionique particulièrement approprié est l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, représenté par la formule [BMIM]+ PF6-.

Encore une autre voie (iv) consiste à absorber le  ${\rm CO}_2$  dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

Une autre méthode (v) consiste en l'absorption du CO<sub>2</sub> sous forme hydratée, dans un solvant par exemple aqueux, activée par voie enzymatique. L'enzyme activant l'hydratation est en général l'anhydrase carbonique. Dans ce cas, la solution obtenue peut ensuite être recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine telle que défini en iii) cidessus.

5

10

15

20

25

30

La solution aqueuse obtenue dans une méthode d'absorption telle que définie en (iv) ou (v) ci-dessus peut encore être recyclée vers un procédé de liquéfaction tel que défini en (i) ci-dessus.

Par ailleurs, les solutions aqueuses telles qu'obtenues par des procédés tels que définis en iii) ou iv) ci-dessus sont en général transférées en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.

Selon la méthode mise en œuvre pour réaliser la première étape de concentration en phase liquide du procédé de l'invention, la phase liquide obtenue consistera en du CO<sub>2</sub> liquide ou en une solution de CO<sub>2</sub> ou d'acide carbonique dans un liquide polaire aprotique non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées ou dans un liquide ionique non-aqueux (« sel fondu ») plus ou moins miscible à l'eau.

La deuxième étape du procédé de l'invention consiste en une électroréduction du CO<sub>2</sub> ou de l'acide carbonique concentré en phase liquide (degré d'oxydation +4) en un composé où le carbone est au degré d'oxydation +3. Elle est conduite dans la phase liquide obtenue à l'étape précédente, en général à pH compris entre 3 et 10, de préférence compris entre 3 et 7 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène. L'anode peut être constituée par exemple de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.

Par cette électro-réduction, on forme l'ion oxalique (sous forme d'acide oxalique ou d'oxalate) ou l'ion formique (sous forme d'acide formique ou de formiate).

La troisième étape (c) du procédé de l'invention consiste une ré-extraction de l'acide oxalique (ou de l'oxalate) ou de l'acide formique (ou du formiate) par une phase aqueuse. Elle est mise en œuvre lorsque l'électro-réduction a été effectuée en phase non-aqueuse. La formation de l'acide formique par électro-réduction se faisant en général en phase aqueuse, il n'est pas nécessaire dans ce cas de procéder à cette étape (c) de ré-extraction par une phase aqueuse.

5

10

15

20

25

30

L'étape finale (d) du procédé de l'invention (étape de minéralisation) consiste en général en l'attaque d'un minéral carbonaté, par exemple calcaire ou magnésien, par une solution aqueuse d'acide oxalique (ou d'oxalate) ou d'acide formique (ou de formiate) issue de l'étape d'électro-réduction (éventuellement après ré-extraction). Ladite solution est mise à réagir avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est égal à environ 2/1.

La réaction du composé oxalique ou formique avec le minéral carbonaté redonne une mole de CO<sub>2</sub> par C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

$$MCO_3 + (COOH)_2 \longrightarrow MC_2O_4 + CO_2 + H_2O$$
 ou  $MCO_3 + 2 HCOOH \longrightarrow M(HCO_2)_2 + CO_2 + H_2O$ 

Le  $CO_2$  ainsi libéré, en quantité deux fois moindre de celui qui a été mis en jeu au départ, peut être réintroduit dans le cycle du procédé de l'invention à la première étape.

L'élément M peut être tout élément métallique de degré d'oxydation +2. C'est le plus souvent le calcium ou le magnésium. Le composé d'élément M peut alors être par exemple une roche calcaire ou magnésienne. L'élément M préféré est le calcium. Le minéral formé est de préférence un oxalate de calcium tel que la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

Le procédé de l'invention (ou seulement la dernière étape) peut être réalisé ex situ ou in situ dans la roche calcaire ou magnésienne.

Ainsi, l'étape de minéralisation finale (d) peut avoir lieu par mise en contact de la solution d'acide oxalique ou formique avec une roche sédimentaire, par exemple calcaire ou magnésienne, de préférence par injection dans le sous-sol.

On remarquera que du point de vue bilan énergétique du procédé de l'invention, l'énergie investie pour passer du carbone +4 au carbone +3 dans la réaction d'électro-réduction de la deuxième étape n'est pas perdue; elle est en

4a

L'étape (b) d'électro-réduction est, le cas échéant, conduite dans le CO<sub>2</sub> liquide sous pression.

L'étape (b) d'électro-réduction peut en outre être conduite dans le stockage de CO<sub>2</sub> souterrain, dans lequel le CO<sub>2</sub> liquide aura été injecté, le cas échéant.

L'étape (b) d'électro-réduction est, le cas échéant, conduite dans le CO<sub>2</sub> liquide sous pression.

L'étape (b) d'électro-réduction peut en outre être conduite dans le stockage de CO<sub>2</sub> souterrain, dans lequel le CO<sub>2</sub> liquide aura été injecté, le cas échéant.

fait stockée dans l'oxalate ou le formiate minéral formé. L'acide oxalique ou formique pourrait très bien être ré-extrait ultérieurement pour être utilisé en combustion, par exemple *in situ*. Il peut s'agir d'une oxydation par exemple bactérienne *in situ* ou *ex situ*. Dans ces processus, le carbone repasserait à l'état d'oxydation +4.

#### EXEMPLES

### Exemple 1

5

10

15

20

25

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Le réacteur est rempli de CO<sub>2</sub> liquide sous pression (50 bar à température ambiante) et additionné d'eau progressivement de façon à maintenir le rapport molaire CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de l'ordre de 100 afin d'orienter la réaction vers la synthèse d'acide oxalique. On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm2. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide oxalique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

### Exemple 2

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Il est additionné de perchlorate de tétrammonium et injecté dans une cavité souterraine contenant des roches calcaires ou magnésiennes. L'électro-réduction est conduite directement dans la cavité à l'aide d'électrode en platine. La densité de courant est de 5 mA/cm². Le potentiel de l'électrode est de –3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

10

15

20

25

30

La troisième étape (c) du procédé de l'invention consiste une ré-extraction de l'acide oxalique (ou de l'oxalate) ou de l'acide formique (ou du formiate) par une phase aqueuse. Elle est mise en œuvre lorsque l'électro-réduction a été effectuée en phase non-aqueuse. La formation de l'acide formique par électro-réduction se faisant en général en phase aqueuse, il n'est pas nécessaire dans ce cas de procéder à cette étape (c) de ré-extraction par une phase aqueuse.

L'étape finale (d) du procédé de l'invention (étape de minéralisation) consiste en général en l'attaque d'un minéral carbonaté, par exemple calcaire ou magnésien, par une solution aqueuse d'acide oxalique (ou d'oxalate) ou d'acide formique (ou de formiate) issue de l'étape d'électro-réduction (éventuellement après ré-extraction). Ladite solution est mise à réagir avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est égal à environ 2/1.

La réaction du composé oxalique ou formique avec le minéral carbonaté redonne une mole de CO<sub>2</sub> par C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

$$\begin{array}{ll} MCO_3 + (COOH)_2 & \longrightarrow MC_2O_4 + CO_2 + H_2O & ou \\ MCO_3 + 2 & HCOOH & \longrightarrow M(HCO_2)_2 + CO_2 + H_2O \end{array}$$

Le CO<sub>2</sub> ainsi libéré, en quantité deux fois moindre de celui qui a été mis en jeu au départ, peut être réintroduit dans le cycle du procédé de l'invention à la première étape.

L'élément M peut être tout élément métallique de degré d'oxydation +2. C'est le plus souvent le calcium ou le magnésium. Le composé d'élément M peut alors être par exemple une roche calcaire ou magnésienne. L'élément M préféré est le calcium. Le minéral formé est de préférence un oxalate de calcium tel que la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

Le procédé de l'invention (ou seulement la dernière étape) peut être réalisé ex situ ou in situ dans la roche calcaire ou magnésienne.

Ainsi, l'étape de minéralisation finale (d) peut avoir lieu par mise en contact de la solution d'acide oxalique ou formique avec une roche sédimentaire, par exemple calcaire ou magnésienne, de préférence par injection dans le sous-sol.

On remarquera que du point de vue bilan énergétique du procédé de l'invention, l'énergie investie pour passer du carbone +4 au carbone +3 dans la réaction d'électro-réduction de la deuxième étape n'est pas perdue ; elle est en

La troisième étape (c) du procédé de l'invention consiste une ré-extraction de l'acide oxalique (ou de l'oxalate) ou de l'acide formique (ou du formiate) par une phase aqueuse. Elle est mise en œuvre lorsque l'électro-réduction a été effectuée en phase non-aqueuse. La formation de l'acide formique par électro-réduction se faisant en général en phase aqueuse, il n'est pas nécessaire dans ce cas de procéder à cette étape (c) de ré-extraction par une phase aqueuse.

5

10

15

25

30

L'étape finale (d) du procédé de l'invention (étape de minéralisation) consiste en général en l'attaque d'un minéral carbonaté, par exemple calcaire ou magnésien, par une solution aqueuse d'acide oxalique (ou d'oxalate) ou d'acide formique (ou de formiate) issue de l'étape d'électro-réduction (éventuellement après ré-extraction). Ladite solution est mise à réagir avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est égal à environ 2/1.

La réaction du composé oxalique ou formique avec le minéral carbonaté redonne une mole de  ${\rm CO_2}$  par  ${\rm C_2O_4}$ .

$$MCO_3 + (COOH)_2 \longrightarrow MC_2O_4 + CO_2 + H_2O$$
 ou  $MCO_3 + 2$   $HCOOH \longrightarrow M(HCO_2)_2 + CO_2 + H_2O$ 

Le CO<sub>2</sub> ainsi libéré, en quantité deux fois moindre de celui qui a été mis en jeu au départ, peut être réintroduit dans le cycle du procédé de l'invention à la première étape.

L'élément M peut être tout élément métallique de degré d'oxydation +2. C'est le plus souvent le calcium ou le magnésium. Le composé d'élément M peut alors être par exemple une roche calcaire ou magnésienne. L'élément M préféré est le calcium. Le minéral formé est de préférence un oxalate de calcium tel que la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

Le procédé de l'invention (ou seulement la dernière étape) peut être réalisé ex situ ou in situ dans la roche calcaire ou magnésienne.

Ainsi, l'étape de minéralisation finale (d) peut avoir lieu par mise en contact de la solution d'acide oxalique ou formique avec une roche sédimentaire, par exemple calcaire ou magnésienne, de préférence par injection dans le sous-sol.

On remarquera que du point de vue bilan énergétique du procédé de l'invention, l'énergie investie pour passer du carbone +4 au carbone +3 dans la réaction d'électro-réduction de la deuxième étape n'est pas perdue; elle est en

L'acide oxalique ainsi synthétisé réagit sur les roches calcaires ou magnésiennes libérant du CO<sub>2</sub>, qui est également réduit, et un cation divalent qui précipite avec l'oxalate. Les réactions conduisent *in fine* à la séquestration de CO<sub>2</sub> par voie minérale. Le CO<sub>2</sub> libéré est recyclé vers l'étape de liquéfaction.

### 5 Exemple 3

10

15

20

25

30

Du CO<sub>2</sub> est absorbé par de l'eau en présence d'anhydrase carbonique, selon la description du brevet US-A-6 524 843.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm². Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide formique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide formique réagit sur le carbonate pour former un formiate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

### Exemple 4

Du CO<sub>2</sub> est absorbé dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 4 1-butyl-3-méthylimidazolium représenté par la formule [BMIM]+ PF6-.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Le liquide ionique saturé en CO<sub>2</sub> est mis en contact en continu avec une solution aqueuse, qui en extrait l'oxalate.

La solution aqueuse d'acide oxalique formée est injectée dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

fait stockée dans l'oxalate ou le formiate minéral formé. L'acide oxalique ou formique pourrait très bien être ré-extrait ultérieurement pour être utilisé en combustion, par exemple in situ. Il peut s'agir d'une oxydation par exemple bactérienne in situ ou ex situ. Dans ces processus, le carbone repasserait à l'état d'oxydation +4.

#### EXEMPLES

#### Exemple 1

10

15

20

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Le réacteur est rempli de CO<sub>2</sub> liquide sous pression (50 bar à température ambiante) et additionné d'eau progressivement de façon à maintenir le rapport molaire CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de l'ordre de 100 afin d'orienter la réaction vers la synthèse d'acide oxalique. On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm2. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide oxalique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

#### Exemple 2

The state of the s

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Il est additionné de perchlorate de tétrammonium et injecté dans une cavité souterraine contenant des roches calcaires ou magnésiennes. L'électro-réduction est conduite directement dans la cavité à l'aide d'électrode en platine. La densité de courant est de 5 mA/cm². Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

fait stockée dans l'oxalate ou le formiate minéral formé. L'acide oxalique ou formique pourrait très bien être ré-extrait ultérieurement pour être utilisé en combustion, par exemple *in situ*. Il peut s'agir d'une oxydation par exemple bactérienne *in situ* ou *ex situ*. Dans ces processus, le carbone repasserait à l'état d'oxydation +4.

#### **EXEMPLES**

5

10

15

20

25

#### Exemple 1

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Le réacteur est rempli de CO<sub>2</sub> liquide sous pression (50 bar à température ambiante) et additionné d'eau progressivement de façon à maintenir le rapport molaire CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de l'ordre de 100 afin d'orienter la réaction vers la synthèse d'acide oxalique. On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm2. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire

Après électro-réduction, l'acide oxalique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

### Exemple 2

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Il est additionné de perchlorate de tétrammonium et injecté dans une cavité souterraine contenant des roches calcaires ou magnésiennes. L'électro-réduction est conduite directement dans la cavité à l'aide d'électrode en platine. La densité de courant est de 5 mA/cm². Le potentiel de l'électrode est de –3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

L'acide oxalique ainsi synthétisé réagit sur les roches calcaires ou magnésiennes libérant du CO<sub>2</sub>, qui est également réduit, et un cation divalent qui précipite avec l'oxalate. Les réactions conduisent *in fine* à la séquestration de CO<sub>2</sub> par voie minérale. Le CO<sub>2</sub> libéré est recyclé vers l'étape de liquéfaction.

#### 5 Exemple 3

10

15

20

25

30

Du CO<sub>2</sub> est absorbé par de l'eau en présence d'anhydrase carbonique, selon la description du brevet US-A-6 524 843.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO, à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide formique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide formique réagit sur le carbonate pour former un formiate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

#### Exemple 4

Du CO<sub>2</sub> est absorbé dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium représenté par la formule [BMIM]+ PF6<sup>-</sup>.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Le liquide ionique saturé en CO<sub>2</sub> est mis en contact en continu avec une solution aqueuse, qui en extrait l'oxalate.

La solution aqueuse d'acide oxalique formée est injectée dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

L'acide oxalique ainsi synthétisé réagit sur les roches calcaires ou magnésiennes libérant du CO<sub>2</sub>, qui est également réduit, et un cation divalent qui précipite avec l'oxalate. Les réactions conduisent *in fine* à la séquestration de CO<sub>2</sub> par voie minérale. Le CO<sub>2</sub> libéré est recyclé vers l'étape de liquéfaction.

### 5 Exemple 3

10

15

20

25

30

Du CO<sub>2</sub> est absorbé par de l'eau. en présence d'anhydrase carbonique, selon la description du brevet US-A-6 524 843.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de –3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide formique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide formique réagit sur le carbonate pour former un formiate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

#### Exemple 4

Du CO<sub>2</sub> est absorbé dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium représenté par la formule [BMIM]+ PF6<sup>-</sup>.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Le liquide ionique saturé en CO<sub>2</sub> est mis en contact en continu avec une solution aqueuse, qui en extrait l'oxalate.

La solution aqueuse d'acide oxalique formée est injectée dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de séquestration de dioxyde de carbone émis à l'atmosphère, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - a) une étape de concentration du CO2 en phase liquide ;

- b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique;
  - c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
- d) une étape de minéralisation par réaction dudit composé avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.
  - 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en la liquéfaction du CO<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> liquide étant alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.
  - 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide polaire aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit liquide ionique consiste en l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.
  - 6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

1er dépôt

- 7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en une absorption du CO<sub>2</sub> sous forme hydratée, ladite concentration étant activée par voie enzymatique.
- Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'enzyme activant l'hydratation est l'anhydrase carbonique.

- Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la solution obtenue est ensuite recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine selon la revendication 6.
- 10. Procédé selon la revendication 6 ou 9 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est recyclée vers un procédé de liquéfaction selon la revendication 2.
  - 11. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est transférée en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.
- 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape d'électroréduction (b) est conduite à pH compris entre 3 et 10 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
  - 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le pH est compris entre 3 et 7.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 dans lequel l'anode utilisée dans l'étape d'électro-réduction est constituée de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.
  - 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape (b) d'électroréduction est conduite dans le CO<sub>2</sub> liquide sous pression.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le composé issu de l'étape (b) d'électro-réduction est l'acide oxalique ou un oxalate.
  - 17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'acide oxalique ou l'oxalate, obtenu en milieu non-aqueux est ré-extrait par une phase aqueuse.

#### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de séquestration de dioxyde de carbone émis à l'atmosphère, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - a) une étape de concentration du CO2 en phase liquide ;

5

15

- b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique;
  - c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
- d) une étape de minéralisation par réaction dudit composé avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.
  - 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en la liquéfaction du CO<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> liquide étant alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.
  - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide polaire aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit liquide ionique
   consiste en l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.
  - 6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

#### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de séquestration de dioxyde de carbone émis à l'atmosphère, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - a) une étape de concentration du CO2 en phase liquide ;

5

15

- b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique;
  - c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
- d) une étape de minéralisation par réaction dudit composé avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.
  - 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en la liquéfaction du CO<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> liquide étant alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.
  - 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide polaire aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
  - Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit liquide ionique consiste en l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.
    - 6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

- 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel l'étape (b) d'électroréduction est conduite dans le stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.
- 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.

- 20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
- 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O.
  - 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

- 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), le CO<sub>2</sub> liquide est injecté dans un stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.
- 19. Procédé selon l'une des revendications 18 dans lequel l'étape (b) d'électroréduction est conduite dans le stockage de  ${\rm CO_2}$  souterrain.
- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
- 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste
   en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
  - 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.
  - 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

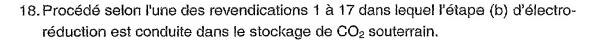
- 7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en une absorption du CO<sub>2</sub> sous forme hydratée, ladite concentration étant activée par voie enzymatique.
- 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'enzyme activant l'hydratation est l'anhydrase carbonique.
  - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la solution obtenue est ensuite recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine selon la revendication 6.
- 10. Procédé selon la revendication 6 ou 9 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est recyclée vers un procédé de liquéfaction selon la revendication 2.
  - 11. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est transférée en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.
- 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape d'électroréduction (b) est conduite à pH compris entre 3 et 10 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
  - 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le pH est compris entre 3 et 7.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 dans lequel l'anode utilisée dans l'étape d'électro-réduction est constituée de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.
  - 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape (b) d'électroréduction est conduite dans le CO<sub>2</sub> liquide sous pression.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le composé issu de l'étape (b) d'électro-réduction est l'acide oxalique ou un oxalate.

17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'acide oxalique ou l'oxalate, obtenu en milieu non-aqueux est ré-extrait par une phase aqueuse.

- 7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en une absorption du CO<sub>2</sub> sous forme hydratée, ladite concentration étant activée par voie enzymatique.
- 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'enzyme activant l'hydratation est l'anhydrase carbonique.

- 9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la solution obtenue est ensuite recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine selon la revendication 6.
- 10. Procédé selon la revendication 6 ou 9 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est recyclée vers un procédé de liquéfaction selon la revendication 2.
  - 11. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est transférée en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.
- 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape d'électroréduction (b) est conduite à pH compris entre 3 et 10 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
  - 13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le pH est compris entre 3 et 7.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 dans lequel l'anode utilisée dans l'étape d'électro-réduction est constituée de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.
  - 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape (b) d'électroréduction est conduite dans le CO<sub>2</sub> liquide sous pression.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le composé issu de l'étape (b) d'électro-réduction est l'acide oxalique ou un oxalate.
  - 17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'acide oxalique ou l'oxalate, obtenu en milieu non-aqueux est ré-extrait par une phase aqueuse.

A STATE OF THE STA



- 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
- 20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
- 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O.
  - 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

- 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), le CO<sub>2</sub> liquide est injecté dans un stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.
- 19 Procédé selon l'une des revendications 18 dans lequel l'étape (b) d'électroréduction est conduite dans le stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.
- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
- 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
  - 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.
  - 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

- 18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), le CO<sub>2</sub> liquide est injecté dans un stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.
- 19. Procédé selon l'une des revendications 18 dans lequel l'étape (b) d'électroréduction est conduite dans le stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.
- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
- 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste
   en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
  - 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.
  - 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.



# BREVET D'INVENTION

# CERTIFICAT D'UTILITÉ



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

#### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

# DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

none : 33 (1) 53 C	04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 8	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noir	e DB 113 @ W / 27050			
os références pour ce dossier (facultatif)		FB/BD				
° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03/5209				
RE DE L'INV	ENTION (200 caractères ou e	spaces maximum)				
ROCEDE DE ARBONE ES	E SEQUESTRATION DE BT AU DEGRE D'OXYD/	CARBONE SOUS LA FORME D'UN MINERAL DANS L' ATION +3	EQUEL LE			
		,				
(S) DEMAND	EUR(S) :					
•	ANCAIS DU PETROLE					
NOIIIOI FN	IANOAIS DO I ETTICLE					
			4			
ESIGNE(NT)	EN TANT QU'INVENTEU	R(S):				
Nom		TOULHOAT	1,			
Prénoms		Hervé	**************************************			
Adresse	Rue	6 sente des Naquettes				
	Code postal et ville	[9 <sub>1</sub> 5 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 0] HERBLAY	- 1			
Société d'a	ppartenance (facultatif)					
Nom		ROPITAL	ROPITAL			
Prénoms		François				
Adresse	Rue	125 rue Pierre Brossolette	4			
	Code postal et ville	[9]2]5]0]0] RUEIL MALMAISON				
Société d'appartenance (facultatif)						
Nom		DUVAL				
Prénoms		Sébastien				
Adresse	_	7 bis rue du Rochard				
Adresse	Rue					
0	Code postal et ville	[5   3   6   0   0   EVRON				
Société d'a	Code postal et ville					
Société d'a	Code postal et ville	[5   3   6   0   0   EVRON z plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la pag	e suivi du nombre de page			

(Nom et qualité du signataire)

le 22 décembre 2003 Alfred ELMALEH

Directeur - Propriété Industrielle

La loi nº78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

FR 604 3209

